

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月27日
Date of Application:

出願番号 特願2003-051346
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-051346]

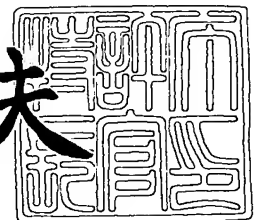
出願人 日本特殊陶業株式会社
Applicant(s):

Hiroyuki NISHIYAMA, et al. Q77562
AMMONIA SENSOR
Filing Date: September 25, 2003
Abraham J. Rosner 202-293-7060
(2)

2003年 9月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3071921

【書類名】 特許願

【整理番号】 PL222NGK

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 西山 寛幸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 柿元 志郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 井上 隆治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 横井 等

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 石田 昇

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 大島 崇文

【発明者】**【住所又は居所】** 愛知県名古屋市瑞穂区白砂町 1 - 4 0**【氏名】** 服部 忠**【発明者】****【住所又は居所】** 愛知県名古屋市千種区春岡通 5 丁目 1 0 番地 千種春岡
シティハウス 3 0 2 号**【氏名】** 薩摩 篤**【特許出願人】****【識別番号】** 000004547**【氏名又は名称】** 日本特殊陶業株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100082500**【弁理士】****【氏名又は名称】** 足立 勉**【電話番号】** 052-231-7835**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-279680**【出願日】** 平成14年 9月25日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 007102**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9902936**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンモニアセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極と、該一対の電極に接して設けられた感応部と、を有する素子部を備えたアンモニアセンサにおいて、

前記感応部が、主として、ハメットの酸度関数 H_0 にして -11.93 以下であり、且つ、ゼオライトを除く固体超強酸物質からなることを特徴とするアンモニアセンサ。

【請求項 2】 一対の電極と、該一対の電極に接して設けられた感応部と、を有する素子部を備えたアンモニアセンサにおいて、

前記感応部が、主として、ハメットの酸度関数 H_0 にして -11.93 以下の固体超強酸物質からなるとともに、該固体超強酸物質を構成する主成分の酸化物と副成分の酸化物もしくは酸化物イオンとが、化学結合していることを特徴とするアンモニアセンサ。

【請求項 3】 前記固体超強酸物質が、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 から選ばれる 1 種の酸化物を主成分とし、且つ、副成分として WO_3 、 MoO_3 、 B_2O_3 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも 1 種を含む金属酸化物超強酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 4】 前記固体超強酸物質が、 WO_3/ZrO_2 、 SO_4^{2-}/ZrO_2 、 PO_4^{3-}/ZrO_2 、 SO_4^{2-}/TiO_2 から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記請求項 1～3 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 5】 前記固体超強酸物質の酸量が、 0.05 mmol/g 以上であることを特徴とする前記請求項 1～4 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 6】 前記主成分と前記副成分との合計を 100 モル%としたときに、前記副成分が 1～25 モル%であることを特徴とする請求項 2～5 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 7】 前記感応部が、 ZrO_2 を主体とし、少なくとも W を含むものである場合には、前記感応部における前記 W の含有量が、 WO_3 換算で 1.5～

3 0 重量%であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 8】 前記感応部を覆う保護層を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 9】 更に、前記素子部を加熱するヒータを備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 1 0】 前記アンモニアセンサは、前記ヒータが埋設された絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された一对の電極と、該一对の電極を被覆するように形成された感応部と、を備えたことを特徴とする請求項 9 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 1 1】 前記アンモニアセンサは、前記ヒータが埋設された絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された下部電極と、該下部電極を被覆するように形成された感応部と、該感応部上に形成された上部電極と、を備えたことを特徴とする請求項 9 に記載のアンモニアセンサ。

【請求項 1 2】 更に、素子温度を検出する素子温度検出手段と、
前記素子温度が所定の温度範囲となるように前記ヒータを制御する温度制御手段と、
を備えたことを特徴とする請求項 8 ～ 1 1 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被検知ガス中のアンモニア濃度を検出するアンモニアセンサに関する。この種のアンモニアセンサは、例えば内燃機関の排ガス中のアンモニア濃度を測定するために用いられ、特に、尿素を添加して NO_x を浄化する NO_x 選択還元システムに好適に使用される。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年では、内燃機関から排出される NO_x を浄化する研究が進んでおり、例えば S C R (Selective Catalytic Reduction) 触媒に尿素を添加することにより

アンモニアを発生させ、そのアンモニアにより NO_x を還元して排ガスを浄化する技術（ NO_x 選択還元システム）が開発されている。

【0 0 0 3】

この技術では、排出される NO_x をアンモニアにより高効率で還元浄化するために、尿素の添加量を調節する必要があるので、アンモニア濃度を正確に測定する必要がある。

そのため、例えば WO_3 を主体とし、貴金属を添加した感応層を用いたアンモニアセンサ（例えば特許文献1 参照）や、 WO_3 を主体とし MoO_3 を添加した感応層を用いたアンモニアセンサ（例えば特許文献2 参照）が開示されている。

【0 0 0 4】

また、これとは別に、ゼオライトからなる感応層を用いたアンモニアセンサが提案されている（特許文献3、特許文献4 参照）。

【0 0 0 5】

【特許文献1】

特開平 5 - 8 7 7 6 0 号公報 （第 2 頁）

【特許文献2】

特開平 1 0 - 1 9 8 2 1 号公報 （第 2 頁）

【特許文献3】

米国特許第 5 1 4 3 6 9 6 号明細書 （第 3 頁、第 4 図）

【特許文献4】

米国特許第 6 0 6 9 0 1 3 号明細書 （第 3 頁、第 2 a 図）

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特許文献1に記載のアンモニアセンサは、 NO 、 NO_2 に感度があり、尿素を添加して排ガス中の NO_x を還元浄化する NO_x 選択還元システムに使用できないという問題がある。

【0 0 0 7】

また、前記特許文献2に記載のアンモニアセンサでは、選択性は改善されているものの、選択性改善のために添加されている MoO_3 の融点が 795°C 、沸点

が 1155℃と低いため、上述したNO_x選択還元システムに使用するには、耐熱性に問題があり、排ガス中で使用することは困難である。

【0008】

更に、前記特許文献3、4に記載のアンモニアセンサでは、SiO₂/Al₂O₃比が小さい（Al量が大きい）ゼオライトは、耐熱性が悪く、特に排気系材料として適さないという問題がある（例えば自動車技術会 学術講演会前刷集961 73～76頁参照）。

【0009】

本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、主として、アンモニアに対して感度が大きく、選択性が高く、耐熱性が高いアンモニアセンサを提供することを目的とする。

また、ガス温度が変化しても、測定精度が高いアンモニアセンサを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

本発明者等の研究により、固体超強酸物質が、アンモニアセンサの検知材料（感応部の感ガス材料）として有効であることを見だし、本発明に到ったものである。以下、詳細に説明する。

【0011】

・本発明でいう超強酸とは、ハメットの酸度関数H₀にして-11.93以下のものである。このハメットの酸度関数H₀は、あるハメット塩基[B]に溶媒がプロトンを与える能力の尺度となるもので、下記式（1）に対して、下記（2）のように表される。

【0012】



$$H_0 = pK_a + \log [B] / [BH^+] \quad \dots (2)$$

・本発明においては、後述するように、主成分に副成分を添加した感応部が考えられるが、この場合の感応部の副成分の存在形態は、必ずしも十分に明らかにされていない。しかし、超強酸性を示す感応部の主成分と副成分は、単に混合物

として存在しているのではなく、主成分の酸化物粒子の表面に、1 分子状態の副成分が化学結合していると推定される。

【0 0 1 3】

例えば後述する金属酸化物超強酸（請求項 3）は、X P S（X-ray Photoelectron Spectroscopy：X 線光電子分光法）及び I R（Infrared Spectroscopy：赤外分光法）による研究から、例えば図 1（上図、中図）に示す様に、類似の構造を持つと推定されている。

【0 0 1 4】

また、副成分が主成分に上記のように化学結合をなして存在する場合の超強酸性発現機構についても、未だ十分に明らかにされていないが、図 1（下図）のように理解されている。

即ち、上記副成分が主成分粒子表面に化学結合をなして存在することにより、図中の矢印で示される様に、「S = O」の二重結合の誘起効果によって、Z r⁴⁺ のルイス酸性が非常に強められていることに因るものと考えられている。

【0 0 1 5】

更に、超強酸性が発現するためには、上述のように副成分は主成分粒子表面に化学結合をなして存在することが必要であると考えられるので、主成分粒子の比表面積が大きければ大きいほど、多くの副成分分子（粒子）を主成分表面に結合させることができ、その結果として、酸量が増加する。

【0 0 1 6】

従って、主成分に添加できる副成分の量は、主成分の比表面積に依存するが、後述する様に、副成分の添加量を適宜選択することにより、被検知ガス中のアンモニアガスを、安定且つ選択的に検知できる。

以下、各請求項毎に説明する。

【0 0 1 7】

（1）請求項 1 の発明は、一対の電極と、該一対の電極に接して設けられた感応部と、を有する素子部を備えたアンモニアセンサにおいて、前記感応部が、主として、ハメットの酸度関数 H₀ にして -11.93 以下であり、且つ、ゼオライトを除く固体超強酸物質からなることを特徴とする。

【0018】

本発明のアンモニアセンサでは、感応部が、主として、ハメットの酸度関数 H_0 にして -11.93 以下であり、且つ、ゼオライトを除く固体超強酸物質からなるので、アンモニアに対して感度が大きく、選択性が高く、耐熱性が高い。

尚、ここでゼイライトを除外したのは、耐熱性が低いからである。

【0019】

(2) 請求項 2 の発明は、一对の電極と、該一对の電極に接して設けられた感応部と、を有する素子部を備えたアンモニアセンサにおいて、前記感応部が、主として、ハメットの酸度関数 H_0 にして -11.93 以下の固体超強酸物質からなるとともに、該固体超強酸物質を構成する主成分の酸化物と副成分の酸化物もしくは酸化物イオンとが、化学結合していることを特徴とする。

【0020】

本発明のアンモニアセンサでは、感応部が、主として、ハメットの酸度関数 H_0 にして -11.93 以下の固体超強酸物質からなるとともに、固体超強酸物質を構成する主成分の酸化物と副成分の酸化物もしくは酸化物イオンとが化学結合しているので、アンモニアに対して感度が大きく、選択性が高く、且つ、主成分、副成分とも酸化物（もしくは酸化物イオン）からなるので、耐熱性が高い。

【0021】

尚、副成分が主成分に結合した本発明の固体超強酸物質の比表面積としては、 $35 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。

(3) 請求項 3 の発明は、前記固体超強酸物質が、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 から選ばれる 1 種の酸化物を主成分とし、且つ、副成分として WO_3 、 MoO_3 、 B_2O_3 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも 1 種を含む金属酸化物超強酸であることを特徴とする。

【0022】

本発明では、前記固体超強酸物質を感応部の材料として用いることにより、アンモニアガスを、応答性良く、且つ、感度良く、しかも、精度良く選択的に検知することができる。

尚、副成分として、前記 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} を用いたものが、それぞれ硫酸化金

属酸化物超強酸、リン酸化金属酸化物超強酸である。

【0023】

(4) 請求項4の発明は、前記固体超強酸物質が、 WO_3/ZrO_2 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ら選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

本発明では、前記固体超強酸物質を感応部の材料として用いることにより、アンモニアガスを、応答性良く、且つ、感度良く、しかも、精度良く選択的に検知することができる。

【0024】

(5) 請求項5の発明では、前記固体超強酸物質の酸量が、 0.05mmol/g 以上であることを特徴とする。

本発明は、固体超強酸物質の好ましい酸量を例示したものであり、酸量がこの範囲であれば、アンモニアの吸着が十分に起こり、アンモニアセンサとして十分な性能が得られ好適である。尚、より好ましい範囲は、 $0.07\sim 0.25\text{mmol/g}$ である。

【0025】

この酸量が多くなるほど、アンモニアガスに対する感度が大きくなり、よって、素子を作動させる温度を上げることができる。

つまり、センサの作動温度を上げると感度が小さくなる傾向があるが、酸量が多く感度が大きいものは、作動温度が高くなっても十分な感度を維持しており、しかも、作動温度が高くなると応答性が速くなるという利点がある。

【0026】

尚、酸量は、後述する $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (Ammonia-Temperature Programmed Desorption: アンモニア昇温離脱) によって、そのピーク積分面積から算出できる。

(6) 請求項6の発明では、前記主成分と前記副成分との合計を100モル%としたときに、前記副成分が1～25モル% (従って主成分が99～75モル%) であることを特徴とする。

【0027】

本発明は、副成分の添加量を例示したものであり、この範囲であれば、被検知ガス中のアンモニアガスを、安定且つ選択的に検知でき好適である。

特に、副成分の添加量が 2. 7 ~ 1 8. 6 モル%（主成分が 9 7. 3 ~ 8 1. 4 モル%）であると、アンモニアに対する感度も大きくより好ましい。

【0028】

尚、主成分粒子の比表面積としては、上記モル%の範囲を考慮すると、1 0 0 m^2/g 程度が好ましい。

（7）請求項 7 の発明では、前記感応部が、Z r O₂を主体とし、少なくとも W を含むものである場合には、前記感応部における前記 W の含有量が、W O₃換算で 1. 5 ~ 3 0 重量%であることを特徴とする。

【0029】

本発明では、感応部は Z r O₂を主体としているので、高い耐熱性を有している。また、感応部を Z r O₂を主体とし、少なくとも W を含む構成としたことにより、アンモニアに対して感度が大きく、しかも、アンモニア以外の例えば N O、N O₂などの妨害ガスに対して感度が低く選択性が高いという効果が発現する。

【0030】

また、本発明のように、W の含有量が W O₃換算で 1. 5 ~ 3 0 重量%であれば、アンモニアに対する高い感度が得られる。

尚、本発明においては、感応部の原料組成における前記 W の含有量（添加量）は、W O₃換算で 2 ~ 4 0 重量%である。

【0031】

（8）請求項 8 の発明では、前記感応部を覆う保護層を備えたことを特徴とする。

本発明では、感応部の表面を、N H₃の通過が可能な（例えば多孔質の）保護層で覆っている。従って、例えば排ガス中のカーボン等のデポジットやリン、シリコン等の被毒物質が感応部に付着することを防止でき、感応部の劣化を抑制することができる。

【0032】

尚、保護層を構成する主材料としては、マグネシアアルミナスピネル、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が挙げられる。

(9) 請求項 9 の発明は、更に、前記素子部を加熱するヒータを備えたことを特徴とする。

【0033】

本発明では、ヒータによって素子部を加熱することにより、素子部（特に感应部）の温度をアンモニアの検出に最適な温度とすることができる。これにより、アンモニアの測定精度や応答性等のセンサ性能が向上するという利点がある。

(10) 請求項 10 の発明では、前記アンモニアセンサは、前記ヒータが埋設された絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された一对の電極と、該一对の電極を被覆するように形成された感应部と、を備えたことを特徴とする。

【0034】

本発明は、素子部の構成を例示したものである。この構造であれば、製造が容易で量産に適し、しかも高い機械的強度を有するので、好適である。尚、一对の電極としては、平行電極や櫛歯電極を採用できる。

(11) 請求項 11 の発明では、前記アンモニアセンサは、前記ヒータが埋設された絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された下部電極と、該下部電極を被覆するように形成された感应部と、該感应部上に形成された上部電極と、を備えたことを特徴とする。

【0035】

本発明は、素子部の構成を例示したものである。この構造であれば、製造が容易で量産に適し、しかも高い機械的強度を有するので、好適である。また、上部電極が感应部の保護層となりうるという効果もある。

(12) 請求項 12 の発明では、更に、素子温度を検出する素子温度検出手段と、前記素子温度が所定の温度範囲となるように前記ヒータを制御する温度制御手段と、を備えたことを特徴としている。

【0036】

本発明では、素子温度検出手段により、素子温度（素子部の温度）を検出し、その素子温度が所定の温度範囲（アンモニアの測定に好適な温度範囲）となるよ

うに、例えばヒータに印加する電圧等を制御しているので、常に、精度良くアンモニア濃度を測定することができる。

【0037】

つまり、素子温度が異なるとアンモニア感度が変化するので、一定温度に制御することにより、アンモニア濃度を精密に測定することができる。つまり、制御温度は、アンモニアセンサの測定環境に応じた制御温度にすることができる。例えば、ディーゼルエンジンの排ガス中のアンモニア濃度を精密に検出するには、走行条件による排ガス温度を考慮すると、素子部を350～450℃程度の一定の温度で作動させることが望ましい。

【0038】

また、センサのアンモニアに対する応答性（応答速度）は、センサ作動温度（素子部の加熱温度）に依存し、温度を上げれば上げるほどアンモニアガス分子の吸脱着速度が速くなるので、センサのアンモニアに対する応答性が早くなる。一方、センサ作動温度を上げると、アンモニアガスに対する感度は小さくなる。

【0039】

これらのことから、 NH_3 -TPDのピークエンドの温度を $T^\circ\text{C}$ としたときに、素子部の温度 $t^\circ\text{C}$ を、 $T-100 \leq t \leq T+100$ の範囲の一定温度で制御することが望ましい。

尚、素子温度検出手段としては、白金抵抗体又はサーミスタからなる温度センサを用いることができる。

【0040】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のアンモニアセンサの実施の形態の例（実施例）について説明する。

（実施例1）

a) まず、本実施例のアンモニアセンサの構成について説明する。尚、図2はアンモニアセンサの主要部分及びその分解した状態を示す斜視図、図3は図2のA-A'断面図である。

【0041】

図2に示す様に、本実施例のアンモニアセンサ1は、アンモニア濃度に応じてインピーダンス（Z）が変化する感ガス材料を用いたアンモニアセンサ1である。つまり、本実施例では、交流を印加したときに、アンモニア濃度に応じて感ガス材料のインピーダンス（Z）が変化するので、そのインピーダンスの変化に基づいてアンモニア濃度を検出する。

【0042】

前記アンモニアセンサ1の要部を構成する素子部3は、絶縁基板5上に、以下の様に、順次各構成要素が積層されたものである。尚、各構成要素が積層された絶縁基板5をセンサ素子部材6と称し、図2ではその先端側のみを示している。

つまり、アルミナ製の絶縁基板5上には、白金を主成分とする一対のリード部7、9が配置され、各リード部7、9には、一対の櫛歯電極11、13がそれぞれ接続され、櫛歯電極11、13の上には、櫛歯電極11、13の全てを覆うように前記感ガス材料からなる感応部（感応層）15が配置され、感応層15の上には、感応層15の全てを覆うように、保護層17が配置されている。

【0043】

また、図3に示す様に、絶縁基板5内には、素子部3を加熱するヒータ19と、測温抵抗体である温度センサ21とが配置されている。このヒータ19は主として白金からなり、温度センサ21も主として白金からなる。

前記感応層15は、厚膜印刷により形成された膜厚約30 μ mの多孔質の感ガス材料、即ち固体超強酸物質からなる。この固体超強酸物質は、周囲の雰囲気中のアンモニア濃度が変化すると、そのインピーダンス（又は抵抗）が変化する性質を有する物質である。

【0044】

具体的には、感応層15は、Fe₂O₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、SnO₂、Al₂O₃、SiO₂等から選ばれる酸化物を主成分（含有量：99～75モル％）とし、少なくともSO₄²⁻、PO₄³⁻、WO₃、MoO₃、B₂O₃等から選ばれる副成分（含有量：1～25モル％）を含むものである。

【0045】

尚、感応層15中の主成分及び副成分の含有量は、例えば高周波プラズマ発光

分光分析装置（IRIS Advantage ICAP、日本ジャーレルアッシュ社製）を用いて、各元素を定量し、酸化物に換算して求めることができる。

前記保護層 17 は、カーボン等のデポジットなどが櫛歯電極 11、13 や感応層 15 に付着することを防止するために、厚膜印刷により形成された膜厚約 30 μm の層であり、主としてマグネシアアルミナスピネル（ MgAl_2O_4 ）からなる多孔質の保護膜である。

【0046】

ここで、上述したセンサ素子部材 6 を組み付けたアセンブリであるアンモニアセンサ 1 の全体構成について簡単に説明する。

図 4 に示す様に、このアンモニアセンサ 1 においては、先端側（同図下方）に素子部 3 を備えたセンサ素子部材 6 は、後端側（同図上方）に取出線 31 が接続され、取出線 31 はそれぞれ電極リード 33 の一端に溶接されている。また、各電極リード 33 の他端は、それぞれ接続端子 35 を介してリード線 37 に接続されている。

【0047】

前記センサ素子部材 6 は、その後端側をアルミナ製の筒状の絶縁体 39 に収容され、先端側はその絶縁体 39 から突出して露出している。詳しくは、絶縁体 39 の先端部分では、センサ素子部材 6 は絶縁体 39 に内挿されたアルミナ製の絶縁碍管 41 に嵌挿され、セメント 43 により絶縁碍管 41 に接合されている。更に、絶縁体 39 とセンサ素子部材 6 とは、滑石とガラスの混合粉末を溶融・固化した第 1 充填材層 45 及び第 2 充填材層 47 を介して固着されており、取出線 31 と電極リード 33 との接合部分は、ガラス粉末を溶融・固化したガラス層 49 により封止されている。

【0048】

前記センサ素子部材 6 の先端側は、主体金具 51 に保持された有孔のプロテクタ 53 にて保護されている。主体金具 51 と絶縁体 39 とは、板パッキン 55 及び滑石層 57 を介して嵌合している。前記絶縁体 39 には、滑石層 57 を封止するカシメリング 59 が外嵌され、カシメリング 59 には外筒 61 が外嵌され、外筒 61 一端にはリング 63 が外嵌され、そのリング 63 を覆うようにして主体金

具 51 の端部がカシメられている。

【0049】

一方、外筒 61 の他端には、保護外筒 65 がカシメにより連結され、その保護外筒 65 に内嵌されてゴムキャップ 67 により、接続端子 35 及びリード線 37 が保持されている。

b) 次に、本実施例のアンモニアセンサ 1 (特にセンサ素子部材 6) の製造方法について説明する。

【0050】

①まず、絶縁基板 5 上に、リード部 7、9 及び櫛歯電極 11、13 を形成する。

具体的には、 Al_2O_3 からなる絶縁基板 5 上に、リード部 7、9 を形成するために、Pt 系ペーストを印刷し、 $120^{\circ}C$ にて 1 時間乾燥し、 $1400^{\circ}C$ で 1 時間焼成する。

【0051】

一方、櫛歯電極 11、13 を形成するために、櫛歯電極 11、13 の形状の開口部を有するマスク (図示せず) を用い、リード部 7、9 の端部と櫛歯電極 11、13 の端部とを重ねる様にして、Au ペーストを印刷し、 $120^{\circ}C$ にて 1 時間乾燥し、 $1000^{\circ}C$ で 1 時間焼成する。

【0052】

②次に、櫛歯電極 11、13 を覆って、(下記合成法 A により) 感応層 15 を形成する。

具体的には、オキシ硝酸ジルコニウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えて pH 8 に調整する。得られた水酸化ジルコニウムを吸引濾過し、洗浄する。その後、乾燥機にて、 $110^{\circ}C$ で 24 時間乾燥後、電気炉にて、 $400^{\circ}C$ で 24 時間焼成し、表面積の大きな ZrO_2 粉末を得る。

【0053】

一方、タンゲステン酸アンモニウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えて、pH 10~11 に調整された溶液 (W 溶液) を得る。

そして、前記の方法にて得られた ZrO_2 粉末と W 溶液とを用い、W 量と Zr

O₂量とを調整して、即ち、W量がWO₃換算で（WO₃量及びZrO₂量の合計量を100重量%としたときに）2～40重量%の範囲の所定値となるように調整して、るつぽに入れる。その後、乾燥機にて、120℃で24時間乾燥後、電気炉にて、800℃で5時間焼成し、目的のWを含有したZrO₂の粉末を得る。

【0054】

次に、乳鉢に、前記主成分及び副成分からなる粉末（Wを含有したZrO₂粉末）と有機溶剤と分散剤とを入れ、らいかい機で4時間分散混合した後、バインダーを添加し、更に4時間湿式混合を行ってスラリーとし、粘度調整を行ってペーストとする。

【0055】

そして、この感ガス材料のペーストを、前記櫛歯電極11、13を印刷した絶縁基板5上にスクリーン印刷し、厚膜化する。その後、60℃で乾燥後、600℃で1時間焼成して、感ガス材料のペーストを絶縁基板5上に焼き付ける。

③次に、感応層15の上に、保護層17を形成する。

【0056】

具体的には、感応層15の上にスピネル（MgAl₂O₄）ペーストを印刷する。

これにより、本実施例のアンモニアセンサ1のセンサ素子部材6が完成する。

c) 次に、前記アンモニアセンサ1の使用方法について簡単に説明する。

【0057】

本実施例のアンモニアセンサ1は、車両（ディーゼル車）の排ガス中のNO_xを低減するシステムに用いられる。

具体的には、図5に示す様に、車両の排気管71に取り付けられた酸化触媒73上流側に、周知のSCR触媒装置75が配置されており、このSCR触媒装置75に（還元剤として）尿素を供給してアンモニアを発生させ、このアンモニアによって、排ガス中のNO_xを窒素に還元して排ガスの浄化を行う。

【0058】

このとき、排ガスの還元浄化を効率よく行わせるためには、供給する尿素の量（従って発生するアンモニアの濃度）を調節することが必要であるので、SCR

触媒装置 75 の下流側にアンモニアセンサ 1 を配置して、SCR 触媒装置 75 から排出されるアンモニアの濃度を検出するのである。

【0059】

つまり、アンモニアセンサ 1 により検出されるアンモニア濃度が検出限界以下の場合には、尿素の供給量を増加し、一方、アンモニア濃度が検出される場合には、その濃度応じて尿素の供給量を低減する等の制御を行うことにより、排ガスの還元浄化効率を高めることができる。

【0060】

本実施例では、例えばアンモニアセンサ 1 による濃度測定を行わない期間に、アンモニアセンサ 1 の加熱クリーニングを実施して、アンモニアセンサ 1 の能力を常に高いレベルに保つ制御を行うことができる。

具体的には、内燃機関の作動中において、素子部 3 を、例えば 500～700℃の温度範囲、即ち、アンモニアセンサ 1 の通常の使用時の素子温度よりも高く、且つ、感応層 15 の材料粉末を得るときの仮焼温度よりも低い温度の範囲にて加熱するように、ヒータ 19 に通電する。これにより、アンモニアセンサ 1（特に感応層 15）に吸着した水分や雑ガス等を十分に除去することができる。

【0061】

それによって、アンモニアセンサ 1 のセンサ特性を回復させることができる。

尚、上述した NH₃濃度の測定の制御及び加熱クリーニングの制御は、図示しない電子制御装置（例えばマイクロコンピュータ）により実施される。

d) 実験例

次に、本実施例の効果を確認するために行った実験例 1～4 について説明する。まず、各実験例で用いる試料や実験装置等について説明する。

【0062】

①アンモニアセンサ

本実験例では、下記の製造方法にて、下記表 1 に記載の各試料からなる感応層を有するアンモニアセンサを製造した。

具体的には、前記実施例 1 の製造方法（合成法 A）にて、試料 No. 1～4 のアンモニアセンサを製造した。

【0063】

また、下記合成法Bにて、試料No. 5のアンモニアセンサを製造した。

この合成法Bでは、まず、アンモニア水溶液中に硝酸ジルコニウム水溶液を適下し、調製した水酸化ジルコニウム沈殿を水洗後、タングステン酸アンモニウム水溶液中で攪拌する。次に、得られた沈殿を濾過し、乾燥機にて、110℃、12時間乾燥後、700℃で5時間焼成し、目的のWを含有したZrO₂を得る。そして、Wを含有したZrO₂粉末を用いて、以後、前記実施例1と同様にしてアンモニアセンサを製造した。

【0064】

更に、下記合成法Cにて、試料No. 7～9のアンモニアセンサを製造した。

具体的には、試料No. 8を製造するにあたり、アンモニア水溶液中に硝酸ジルコニウム水溶液を滴下し、調製した水酸化ジルコニウム沈殿を水洗後、0.5M硫酸水溶液中で攪拌する。次に、得られた沈殿を濾過し、乾燥機にて、100℃12時間乾燥後、650℃で5時間焼成し、目的のSを含有したZrO₂を得る。そして、Sを含有したZrO₂粉末を用いて、以後、前記実施例1と同様にしてアンモニアセンサを製造した。

【0065】

また、試料No. 7は、硝酸ジルコニウム水溶液の代わりに、塩化チタンを使用し、525℃、5時間の焼成にて、目的の材料を合成した。更に、試料No. 9は、硫酸水溶液の代わりに、リン酸水溶液を使用し、650℃、5時間の焼成にて、目的の材料を得た。

【0066】

一方、比較例（試料No. 6）として、主成分のみからなる感応層を有するアンモニアセンサを製造し、また、比較例（試料No. 10）として、副成分のみからなる感応層を有するアンモニアセンサを製造した。尚、これらの製造方法は、各成分の粉末をペースト化して焼き付けたものである。

【0067】**②評価装置（ガス測定装置）**

後述する実験例1～4に使用する評価装置として、モデルガス発生装置を使用

し、下記の測定条件のいずれかを採用して、それぞれ測定を行った。

測定条件

ガス温 : 2 8 0 ℃、3 0 0 ℃、4 0 0 ℃

素子温 : 3 5 0 ℃、4 0 0 ℃、4 5 0 ℃

ガス組成 : O_2 : 1 0 重量%、 CO_2 : 5 重量%、 H_2O : 5 重量%

NH_3 : 0 ~ 2 0 0 ppm、残部は N_2

妨害ガス : NO_2 、 NO 、 CO 、 C_3H_6 :

各 1 0 0 ppm (C_3H_6 は 1 0 0 ppmC)

そして、前記評価装置では、評価装置におけるガス流中に、実験に用いるアンモニアセンサを配置し、所定電圧 (2 V)、所定の周波数 (4 0 0 H z) の交流電圧を、アンモニアセンサの両電極のリード部間に印加し、その際に両電極間に流れる電流値から、アンモニアセンサ (従って感応層) のインピーダンスを測定した。

【 0 0 6 8 】

尚、 NH_3 の感度は、 $NH_3 = 0$ ppmのガス組成のインピーダンス (Z_{base}) を、 NH_3 が混入したガス組成のインピーダンス (Z_{NH3}) で除した値、即ち、インピーダンスの変化の割合 ($\Delta Z = (Z_{NH3} / Z_{base}) \times 1 0 0$) として求めることができる。

【 0 0 6 9 】

以下、各実験例について、具体的に説明する。

本実験例は、下記表 1 に示す種々の主成分、副成分からなる固体超強酸物質の比表面積、 NH_3 感度、酸量について調べたものであり、その結果を表 2 に示している。

【 0 0 7 0 】

尚、下記表 1 における分析値とは、形成された製品の感応層を、前記高周波プラズマ発光分光分析装置を用いて分析した値である。

また、ハメットの酸度関数 H_0 に関しては、ハメットの指示薬を用いて、ADVANCED IN CATALYSIS VOLUME37 (ACADEMIC PRESS, INC) pp.186-187に記載の方法に準じて測定を行った。

【0071】

【表1】

試料 No	感応層の構成					ハメットの 酸度関数 H ₀	合成法
	主成分	副成分	原 料		分析値		
			モル比 (主:副)	重量比 (主:副)	モル比 (主:副)		
1	ZrO ₂	WO ₃	98.93:1.07	98.0:2.0	98.86:1.14	-14.52	A
2	ZrO ₂	WO ₃	97.28:2.72	95.0:5.0	97.11:2.89	-14.52	A
3	ZrO ₂	WO ₃	94.42:5.58	90.0:10.0	94.83:5.17	-14.52	A
4	ZrO ₂	WO ₃	91.43:8.57	85.0:15.0	92.52:7.48	-14.52	A
5	ZrO ₂	WO ₃	82.52:17.48	71.5:28.5	82.52:17.48	-14.52	B
6	ZrO ₂	—	100:0	—	100:0	—	A
7	TiO ₂	SO ₄ ²⁻	96.74:3.26	96.1:3.9	96.74:3.26	-13.75	C
8	ZrO ₂	SO ₄ ²⁻	87.53:12.47	90.0:10.0	87.53:12.47	-16.04	C
9	ZrO ₂	PO ₄ ³⁻	89.37:10.63	91.6:8.4	89.37:10.63	-11.99	C
10	—	WO ₃	0:100	—	0:100	—	A

【0072】

【表 2】

試料 No	比表面積 [m ² /g]	素子温 制御温度 [°C]	アンモニア感度 測定結果	酸量 [mmol/g]
1	2 2 . 5	3 5 0	図 6	—
2	3 5 . 3	3 5 0	図 7	0.071
3	4 7 . 4	3 5 0、4 0 0	図 8、図 9	0.107
4	4 3 . 1	3 5 0	図 1 0	—
5	7 6 . 3	3 5 0、4 5 0	図 1 1、図 1 2	0.224
6	9 4 . 8	3 5 0	図 1 3	—
7	3 1 2	3 5 0	図 1 4	—
8	5 4 . 3	3 5 0	図 1 5	0.178
9	9 6 . 1	3 5 0	図 1 6	—
10	0 . 6	3 5 0	図 1 8	—

【0 0 7 3】

(実験例 1)

本実験例では、上述した各製造方法（合成法 A、B、C）にて、試料 No. 1 ～ 1 0 のアンモニアセンサを製造した。

この際に、各試料の感応層の原料粉末の比表面積を、B E T 法により測定した。具体的には、ユアサイオニクス株式会社製マルチソープ 1 2 を用いて、2 0 0 °C で 6 0 分間、H e と N₂ の混合ガスを流し、N₂ ガス吸着による B E T 法により比表面積を測定した。その結果を、前記表 2 に記す。

【0 0 7 4】

また、評価装置に各アンモニアセンサを取り付け、ガス温：2 8 0 °C、素子温：3 5 0 °C、4 0 0 °C、4 5 0 °C の条件で、評価装置に、NH₃ 濃度、0、5、2 0、5 0、1 0 0、1 5 0 ppm のガスを供給し、その際の各アンモニアセンサのインピーダンス (Z) を求めた。その結果を、図 6 ～図 1 6 に記す。尚、各図には、素子 No. 及び素子制御温度を記す。

【0 0 7 5】

この図 6 ～図 1 6 から明らかな様に、固体超強酸物質からなる感応層を有する本発明例のアンモニアセンサ（試料 No. 1 ～ 5、7 ～ 9）は、各濃度のアンモニアに対して明瞭な感度を示すことが分かる。

それに対して、図 1 3 に示す様に、主成分のみからなる比較例のアンモニアセンサ（試料 No. 6）は、各濃度のアンモニアに対して感度がなく好ましくない。尚、副成分のみからなる比較例のアンモニアセンサ（試料 No. 1 0）については、下記実験例 2 にて述べる。

【 0 0 7 6 】

また、図 6（試料 No. 1）～図 1 2（試料 No. 5）の実験結果から明らかな様に、副成分である WO_3 の添加量が多くなると、 $NH_3 = 0$ ppm の時のベースインピーダンスの値が小さくなり、後述する様に酸量が増加するので、 NH_3 感度（インピーダンスの変化の割合）が大きくなることが分かる。このベースインピーダンスが小さいと、センサ制御回路設計に有利になるという利点がある。

【 0 0 7 7 】

更に、図 1 1 及び図 1 2（試料 No. 5）の実験結果に示す様に、副成分である WO_3 の添加量が多い試料（＝酸量が多い試料）では、素子動作温度（素子制御温度）を上げても、十分な感度があることが分かる。従って、例えば排ガス中等の高温の雰囲気中で使用しても十分な感度が得られるという利点がある。

（実験例 2）

本実験例は、妨害ガスの影響を調べたものである。

【 0 0 7 8 】

この実験例では、本発明例として、前記試料 No. 3 のアンモニアセンサを用いた例を挙げる。

本実験例では、ガス温：280℃、素子温：350℃の条件で、評価装置に、 NO_2 、 NO 、 CO 、 C_3H_6 、 NH_3 を、それぞれ 100 ppm（ C_3H_6 、は 100 ppmC）導入し、その際のアンモニアセンサの感度を測定した。その結果を、図 1 7 に示す。

【 0 0 7 9 】

尚、図 1 7 及び下記図 1 8 は、100 ppm の時の感度を 100 としたときの種

々のガスの 100 ppm (C_3H_6 は 100 ppmC) の感度比を示すグラフである。

図 17 から明らかな様に、本発明例のアンモニアセンサは、 NH_3 のみに高い感度を示し、その他の妨害ガスの場合には、殆ど感度が無く、選択性に優れていることが分かる。

【0080】

また、比較例として、感応層が副成分である WO_3 のみからなる試料 No. 10 についての実験結果を、図 18 に示す。

図 18 に示す様に、副成分である WO_3 のみからなる試料 No. 10 は、種々のガスに感度を示し、 NH_3 を選択的に検知することができず、好ましくない。

(実験例 3)

本実験例は、Pt 抵抗体による温度制御を調べたものである。

【0081】

この実験例では、本発明例として、前記試料 No. 3 のアンモニアセンサを用いた例を挙げる。

本実験例では、素子温を一定にするために、Pt 抵抗体（即ち測温抵抗体である温度センサ）を用いて制御（素子温制御）を行った。

【0082】

つまり、評価装置に、ガス温が 300℃、400℃で、 NH_3 濃度が、0、5、20、50、100、200 ppm のガスを供給するとともに、素子温制御を実施しない場合と、同様なガス条件で、素子温制御（400℃に制御）を実施する場合とにおいて、そのときのインピーダンス（Z）を求めた。その結果を、図 19 の素子温制御無しガス温依存性のグラフと、図 20 の素子温制御有りガス温依存性のグラフに示す。

【0083】

この図 19 及び図 20 から明らかな様に、Pt 抵抗体を用いて素子温制御を行うことにより、異なるガス温中でも素子温度を一定に保つことができ、それによって、 NH_3 感度の温度依存性を低減できることが分かる。一方、素子温制御を実施しない場合には、温度依存性が大きく好ましくない。

(実験例 4)

本実験例は、酸量と素子温と NH_3 感度との関係について調べたものである。

【0084】

まず、前記試料No. 3のアンモニアセンサを用いて、感応層に対する NH_3 -TPD測定について説明する。

前記TPD測定によって得られたデータを図21に示すが、山形状のグラフ（ NH_3 昇温脱離曲線）から見積もったピークエンドの温度（即ちT）は、450℃であった。尚、ピークエンドの温度Tは、酸強度（ NH_3 の吸着の強さ）を示す。

【0085】

つまり、図示の様な昇温脱離曲線を利用すると、酸特性を見積もることができる。即ち、酸量を積分面積から、また、酸強度をピークエンドの値から、簡便に見積もることができる。但し、これらの値は、実験条件、例えば試料の量にも影響を受けるため、必ずしも物質固有の値を示すものではない。

【0086】

例えば前記表1に示す様に、試料No. 2の酸量は0.071mmol/g、試料No. 3の酸量は0.107mmol/g、試料No. 5の酸量は0.224mmol/gと見積もることができる。

ここでは、試料No. 5のアンモニアセンサを用い、ガス温度：280℃にて、素子温を350℃、450℃に設定し、所定時間（200秒）毎に、0、5、20、100、150、0ppmと階段状に変化させ、そのときのインピーダンス（Z）を求めた。その結果を、図22及び図23の各素子温における NH_3 ガス応答性のグラフに示す。

【0087】

前記図22、図23から、素子温を上げると NH_3 の吸着離脱速度が速くなるため、センサの応答性が良くなることが分かる。

また、（副成分の添加量の少ない：酸量の少ない）試料No. 3の温度の違いによる感度の変化を示す実験結果（図8及び図9）と、（副成分の添加量の多い：酸量の多い）試料No. 5の温度の違いによる感度の変化を示す実験結果（図11、図12）と、試料No. 5の温度の違いによる応答性の変化を示す実験結果（図

22、図23)とから、酸量の多い試料では、制御温度を高くしても NH_3 濃度を高精度で検出できることが分かる。

【0088】

つまり、副成分の添加量を増やすことで、酸量が増加し、その結果、 NH_3 感度が大きくなる。そして、 NH_3 感度が大きいと、センサ作動温度（素子温度）を上げることができる。即ち、センサ作動温度を上げると NH_3 感度は小さくなるものの、酸量が多い場合には十分な NH_3 感度を確保できるので、センサ作動温度を上げることが可能になり、それによって、応答性を高めることができる。

【0089】

この様に、副成分の添加量に従って（酸量が増えるに従って）、センサの最適作動温度を高くできるので、センサを使用する環境に合わせ、必要作動温度を選択し（環境温度の影響を回避するために、環境温度よりも高い温度でセンサを作動させることが望ましい）、それに必要な主成分と副成分の組成を選択して好適なセンサの設計が可能になる。

【0090】

また、上述した様に、酸量が増加すると、 $\text{NH}_3 = 0 \text{ ppm}$ の時のベースインピーダンスの値が小さくなるので、センサ制御回路設計に有利になるという利点がある。

尚、上述した実験例では、金属酸化物超強酸の主成分として、 TiO_2 、 ZrO_2 、副成分として、 WO_3 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} を用いる例に挙げたが、これとは別に、主成分として、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、副成分として、 MoO_3 、 B_2O_3 を選択して用いてもよい。これは、実験例の金属酸化物超強酸の成分と同様な性質を有することが推定されるからである。

（実施例2）

次に、実施例2について説明するが、前記実施例1と同様な箇所の説明は省略する。

【0091】

本実施例2のアンモニアセンサは、前記実施例1とは、その構造が異なる。

a) まず、本実施例のアンモニアセンサの構成について説明する。尚、図24

はアンモニアセンサの主要部分及びその分解した状態を示す斜視図、図 25 は図 1 の B-B' 断面図である。

【0092】

図 24 に示す様に、本実施例のアンモニアセンサ 101 の要部を構成する素子部 103 は、絶縁基板 105 上に、以下の様に、順次各構成要素が積層されたものである。

つまり、アルミナ製の絶縁基板 105 上には、白金を主成分とする一対のリード部 107、109 と、一方のリード部 107 に接続された下部電極 111 とが配置され、下部電極 111 上には、下部電極 111 の全てを覆うように感応層 113 が配置され、感応層 113 の上には、他方のリード部 109 に接続された上部電極 115 が配置され、上部電極 115 上には、上部電極 115 及び上部電極 115 の周囲に露出する感応層 113 の全てを覆うように、保護層 117 が配置されている。

【0093】

尚、前記感応層 113 は、前記実施例 1 と同様に、厚膜印刷により形成された膜厚約 $30\ \mu\text{m}$ の多孔質の感ガス材料、即ち固体超強酸物質からなる。

また、前記下部電極 111 及び前記上部電極 115 は、前記感応層 113 への被検知ガスの拡散を阻害することがない様に、感応層 113 よりも気孔率の大きい（粗い）多孔質な電極材を用いることがな好ましい。

【0094】

更に、図 25 に示す様に、絶縁基板 105 内には、素子部 103 を加熱するヒータ 119 と、測温抵抗体である温度センサ 121 とが配置されている。

本実施例のアンモニアセンサは、前記実施例 1 と同様な効果を奏するとともに、上部電極 115 が感応層 113 の保護層となりうるという効果もある。

【0095】

尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

(1) 例えばヒータの位置については、素子部と一体ではなく別体としてもよい。また、白金抵抗体とヒータの位置が、上下反転した構成を用いることも可能

である。

【0 0 9 6】

(2) また、センサ使用時の素子温度よりも高く、且つ、感応層の材料粉末を得る時の仮焼温度よりも低い温度で、感応層の加熱クリーニングを行ってもよい。この加熱クリーニング（例えば 6 0 0 ℃で 5 分間の加熱）を行うことにより、例えば大気中での長期保管によって、 H_2O 等の吸着などの影響でセンサ特性が劣化した場合に、センサ特性を回復させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 固体超強酸物質の構成を示す説明図である。

【図 2】 実施例 1 のアンモニアセンサの素子部の全体及び分解した状態を示す説明図である。

【図 3】 実施例 1 の素子部の図 1 における A - A' 断面図である。

【図 4】 アンモニアセンサの全体構成を破断して示す説明図である。

【図 5】 アンモニアセンサの使用方法を示す説明図である。

【図 6】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 7】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 8】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 9】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 0】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 1】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 2】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 3】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラ

フである。

【図 1 4】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 5】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 6】 実験例 1 の NH_3 濃度に対するインピーダンスの変化を示すグラフである。

【図 1 7】 実験例 2 のアンモニアセンサの選択性を示すグラフである。

【図 1 8】 実験例 2 のアンモニアセンサの選択性を示すグラフである。

【図 1 9】 実験例 3 の素子温制御無しの場合のガス温依存性を示すグラフである。

【図 2 0】 実験例 3 の素子温制御有りの場合のガス温依存性を示すグラフである。

【図 2 1】 感応層の NH_3 -TPD を示すグラフである。

【図 2 2】 実験例 4 の素子温における NH_3 ガス応答性を示すグラフである。

【図 2 3】 実験例 4 の素子温における NH_3 ガス応答性を示すグラフである。

【図 2 4】 実施例 2 のアンモニアセンサの素子部の全体及び分解した状態を示す説明図である。

【図 2 5】 実施例 2 の素子部の図 2 4 における B-B' 断面図である。

【符号の説明】

- 1、1 0 1…アンモニアセンサ
- 3、1 0 3…素子部
- 5、1 0 5…絶縁基板
- 7、9、1 0 7、1 0 9…リード部
- 1 1、1 3…櫛歯電極
- 1 5、1 1 5…感応層
- 1 7、1 1 7…保護層

1 9、1 1 9…ヒータ

2 1、1 2 1…温度センサ

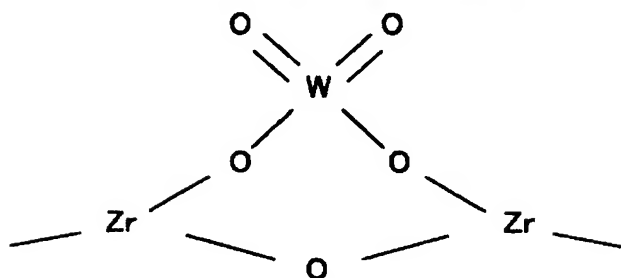
1 1 1…下部電極

1 1 5…上部電極

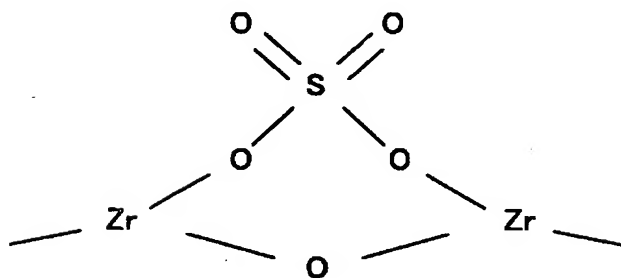
【書類名】 図面

【図 1】

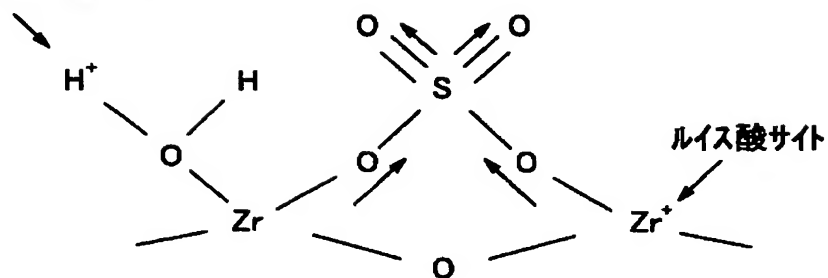
Wの金属酸化物超強酸



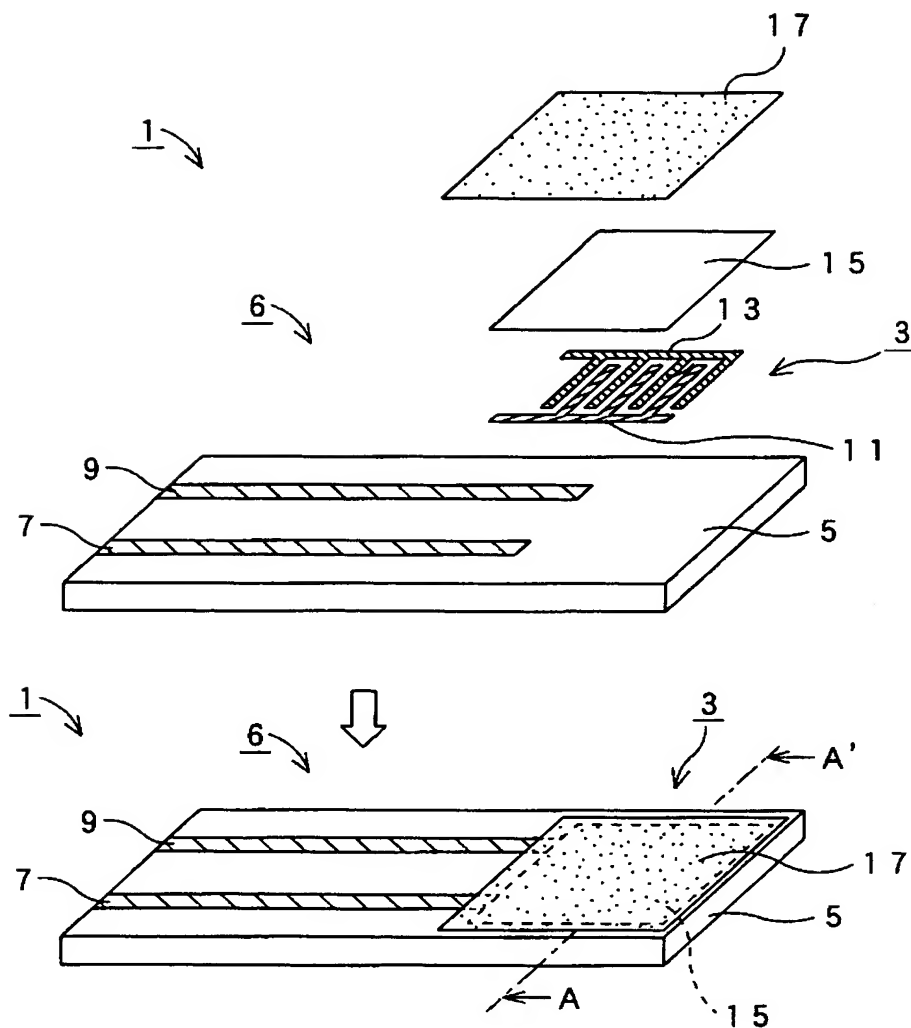
硫酸化金属酸化物超強酸



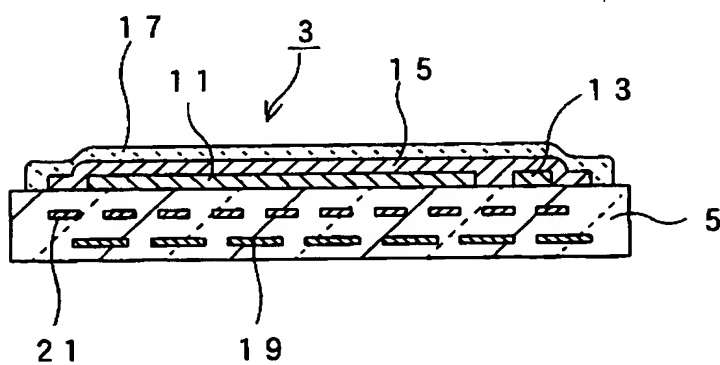
ブレンステッド酸サイト



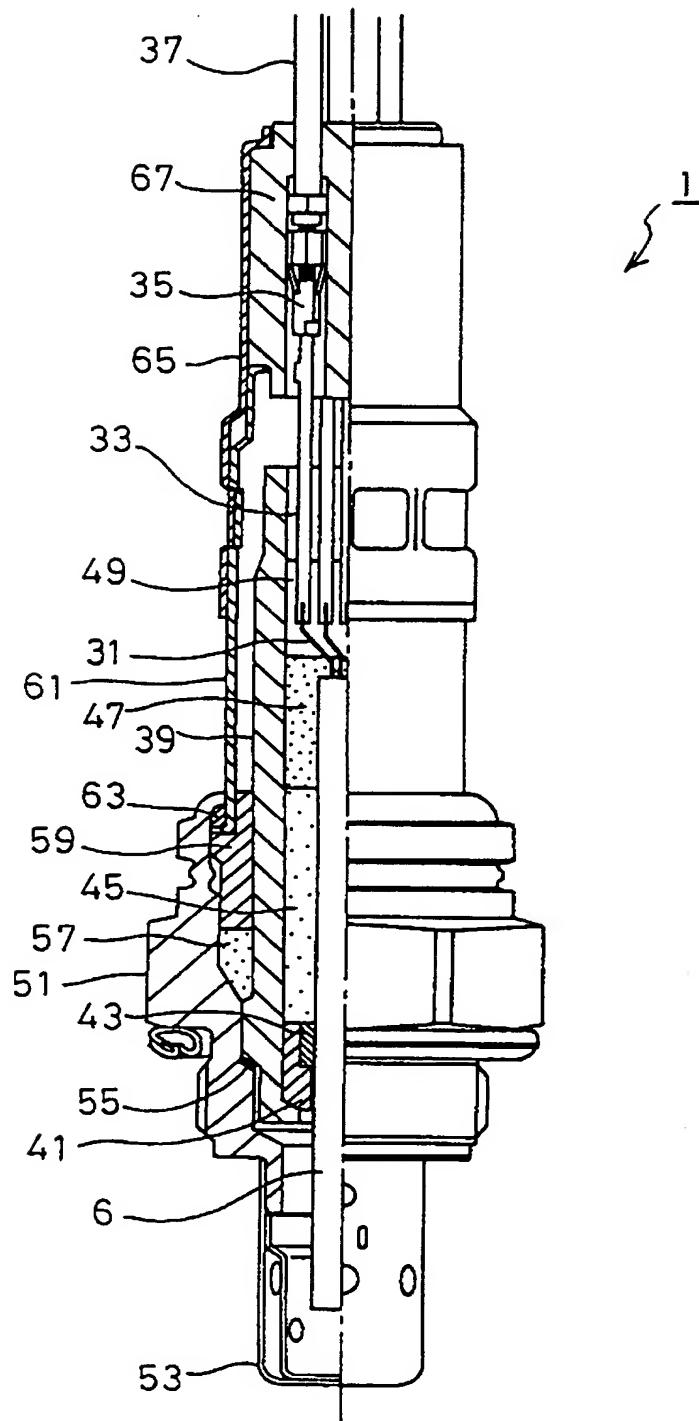
【図 2】



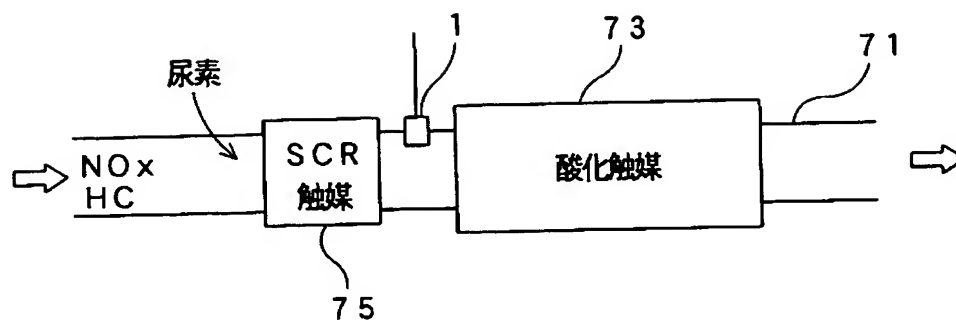
【図 3】



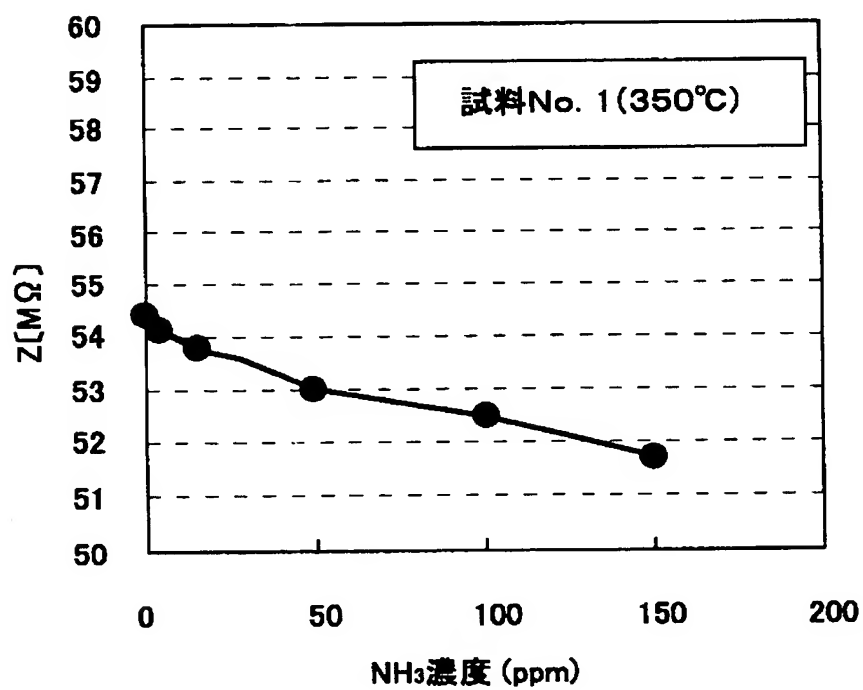
【図 4】



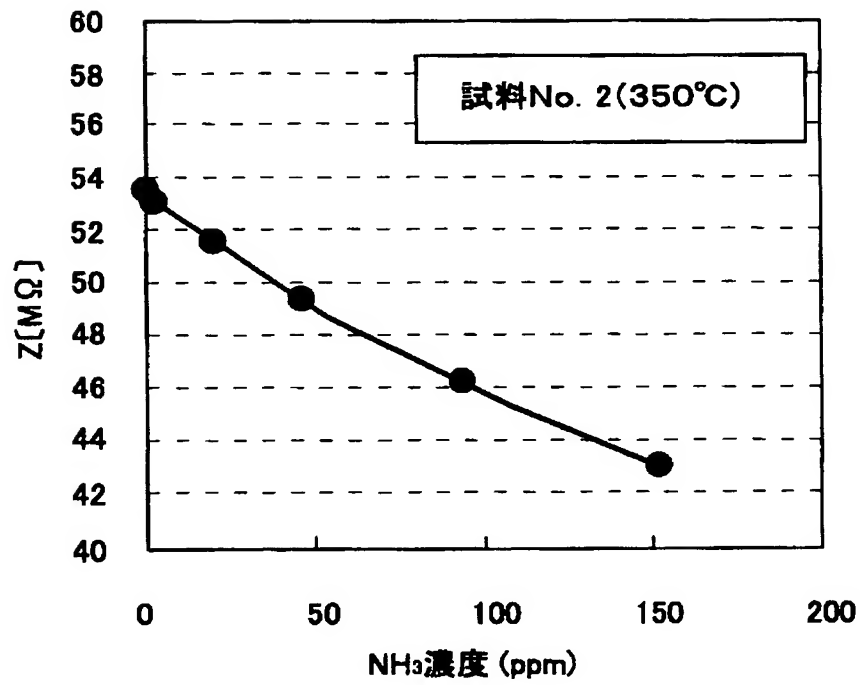
【図 5】



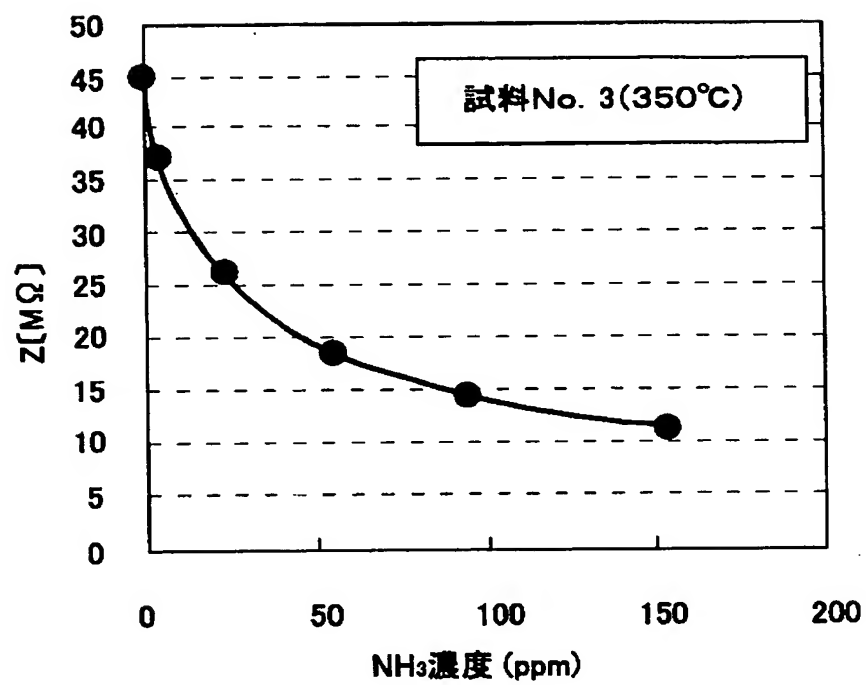
【図 6】



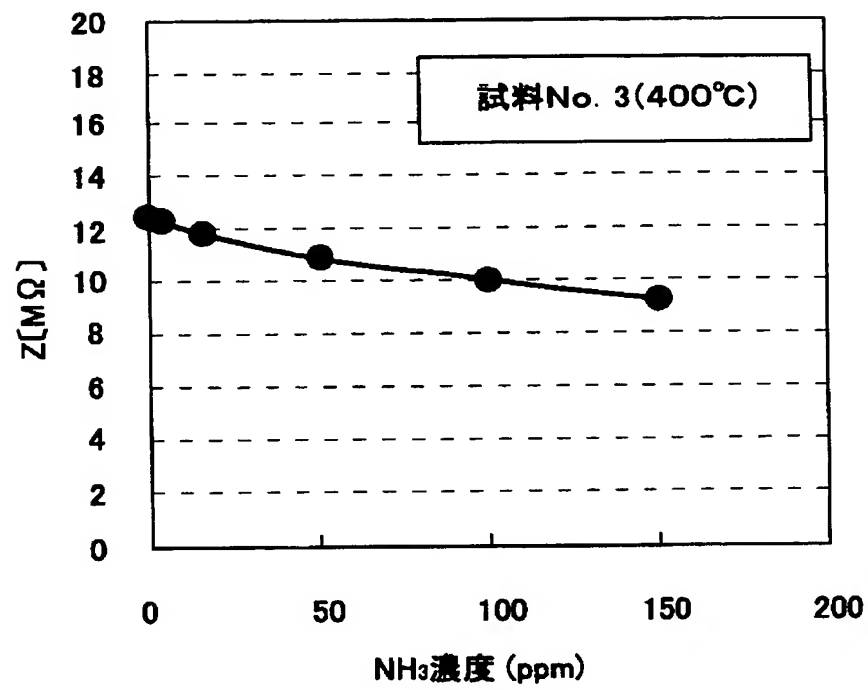
【図 7】



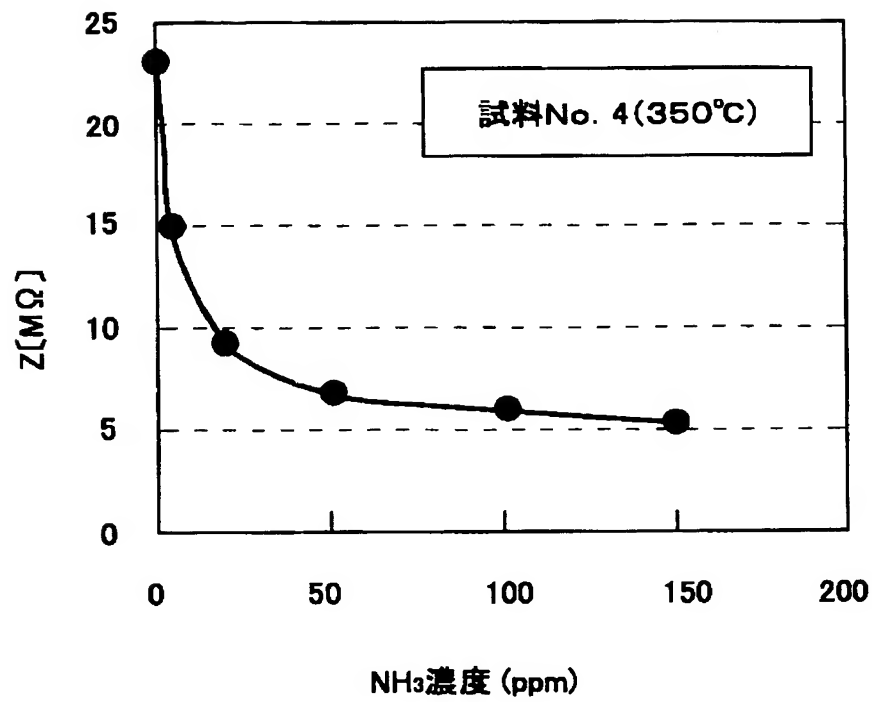
【図 8】



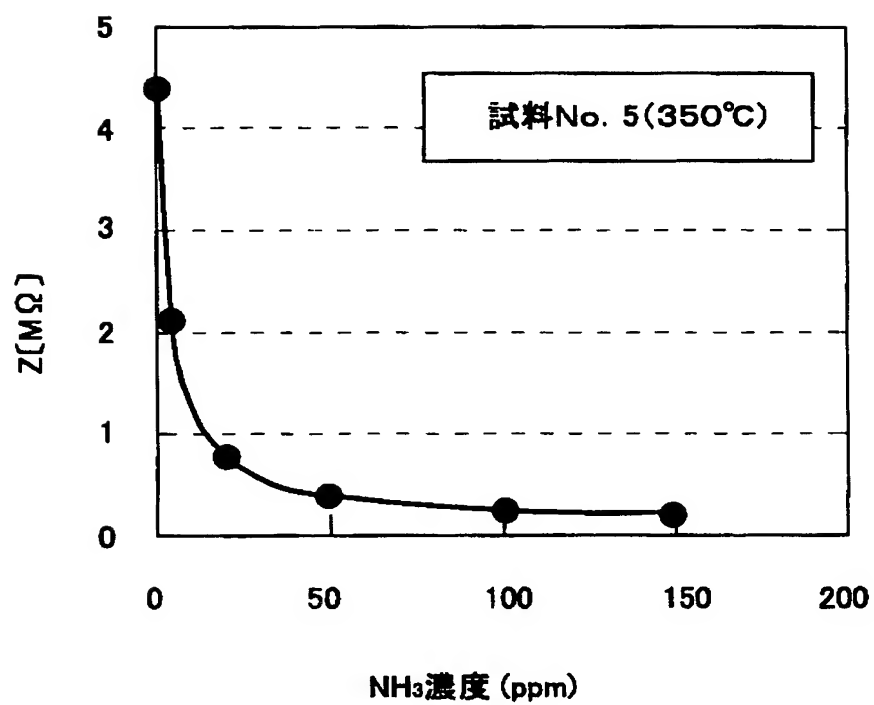
【図 9】



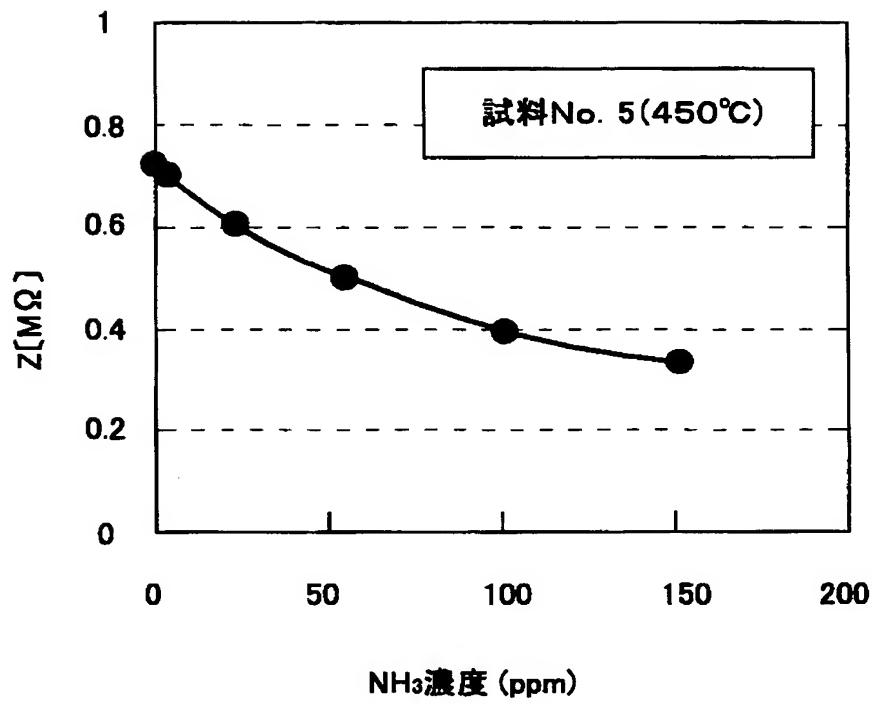
【図10】



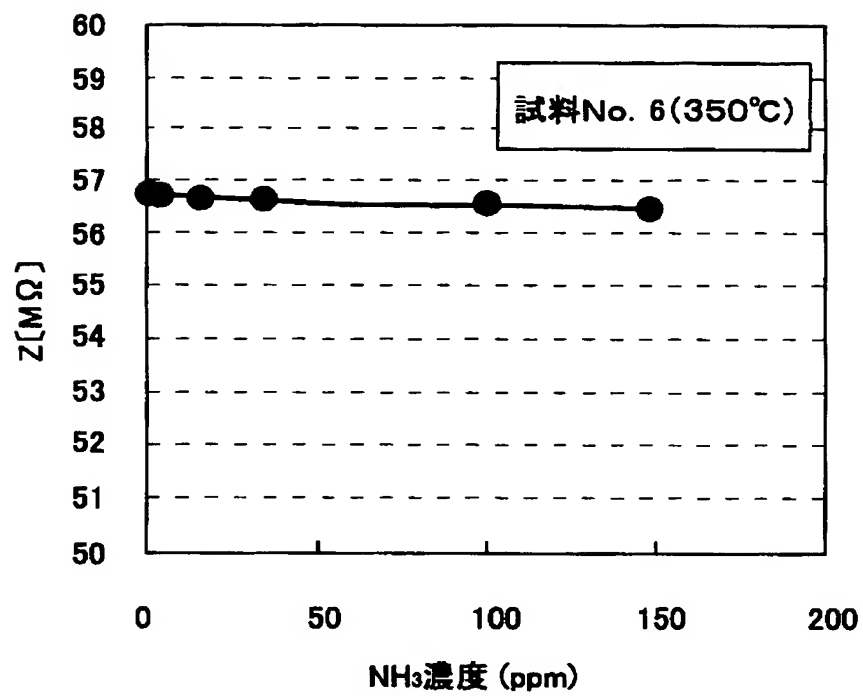
【図 11】



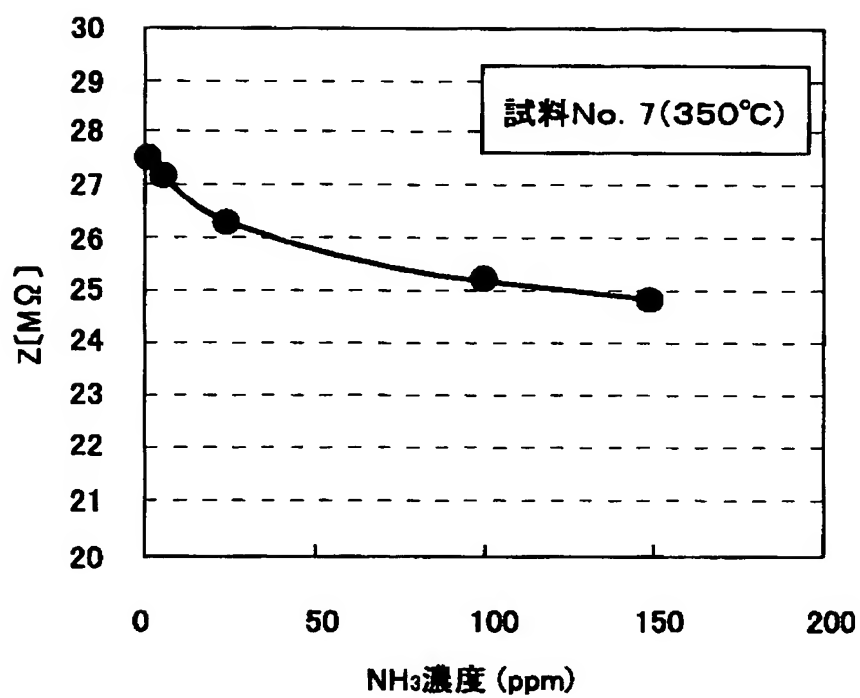
【図 12】



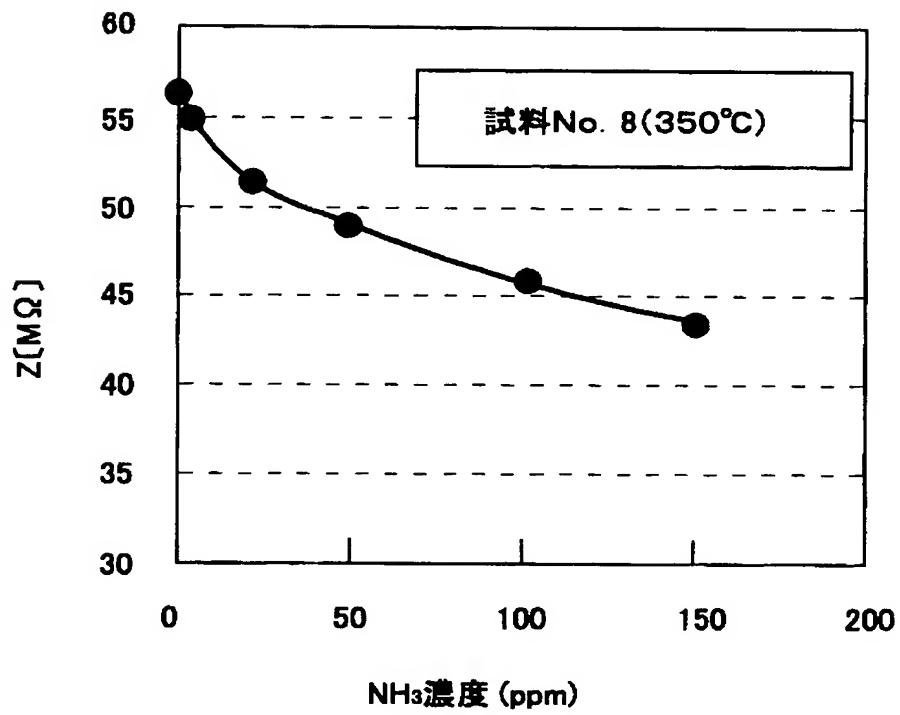
【図 13】



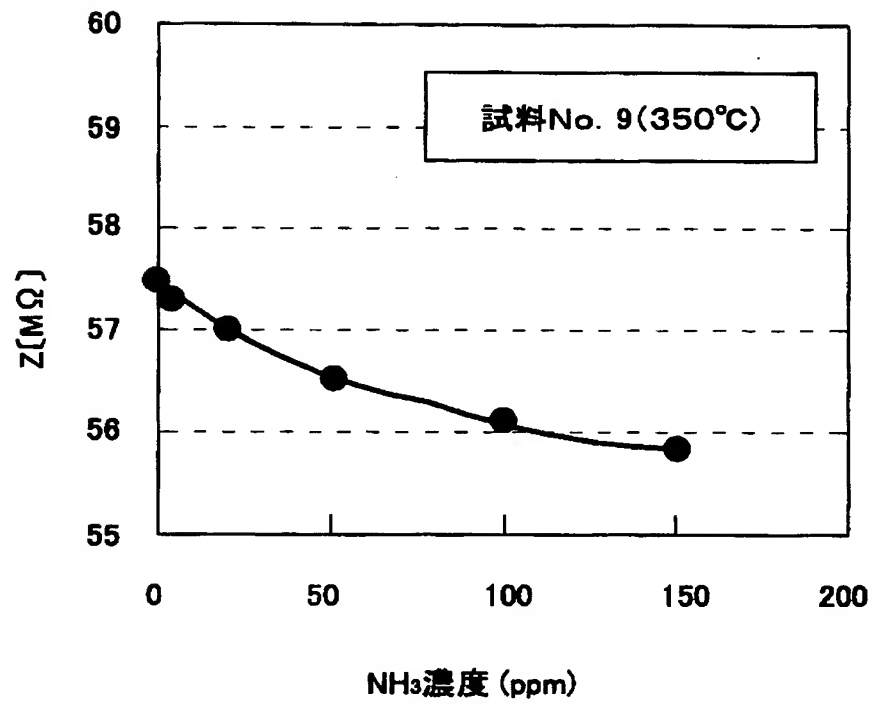
【図 14】



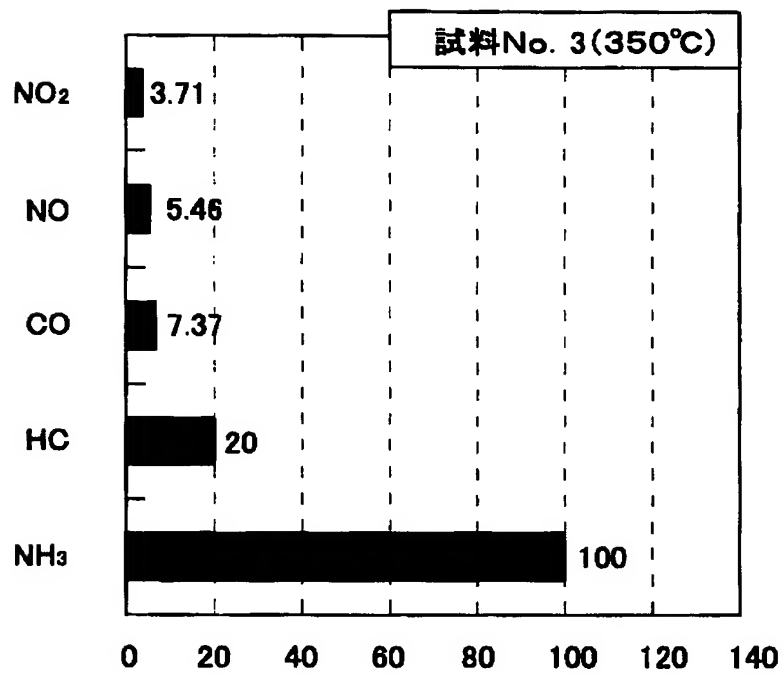
【図 15】



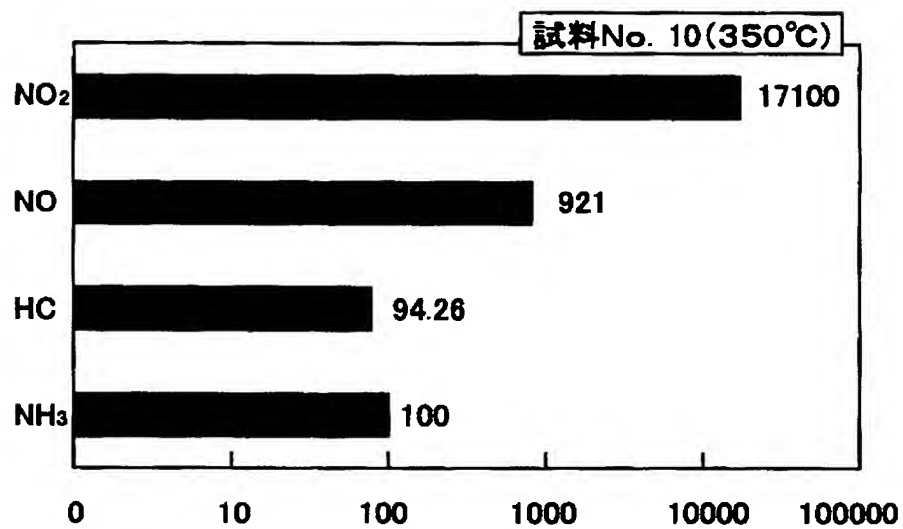
【図 16】



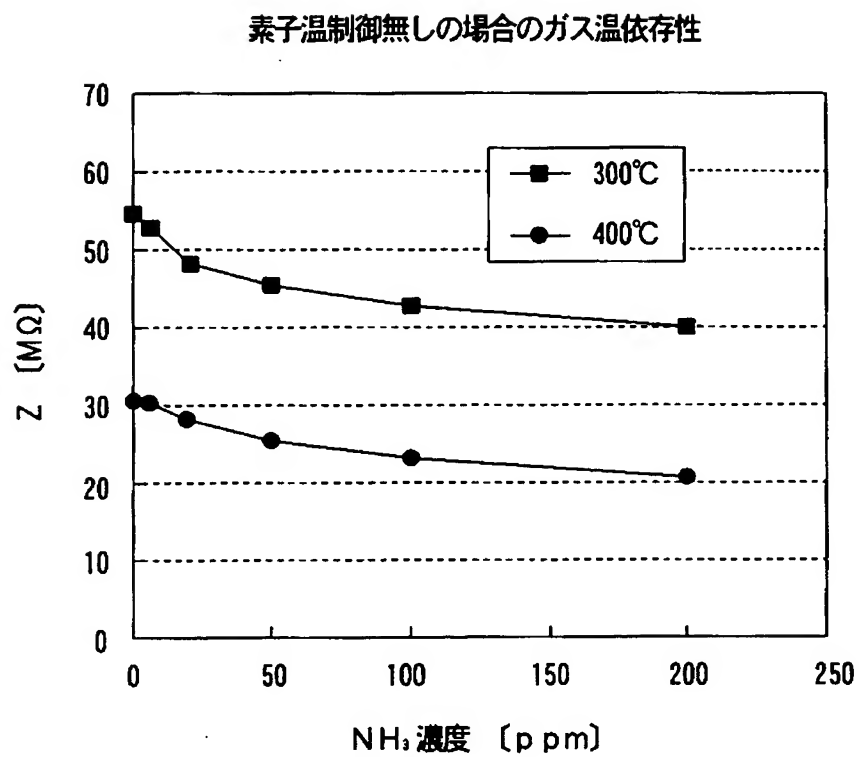
【図 17】



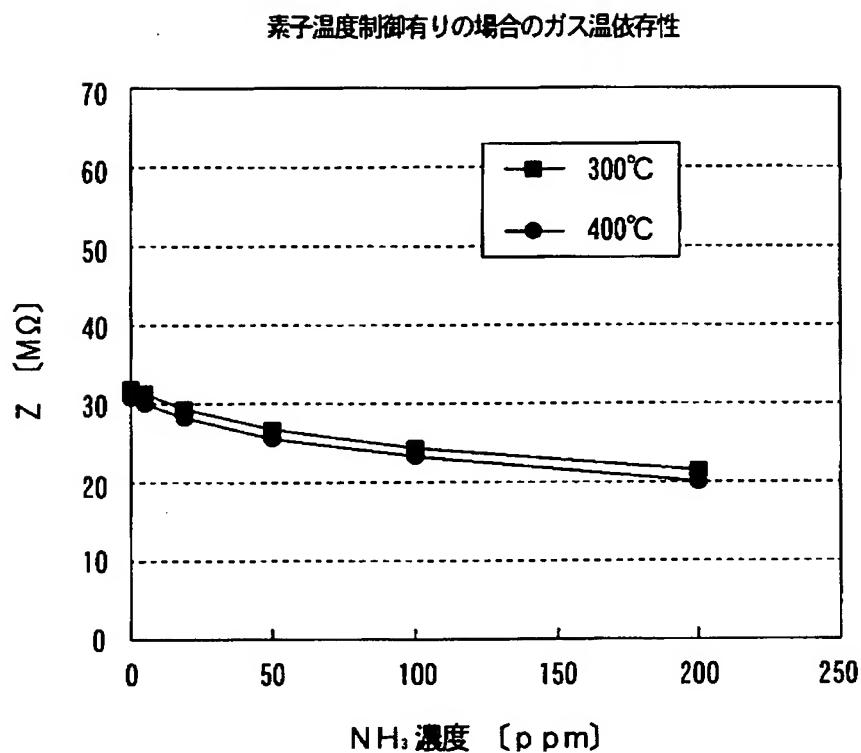
【図 18】



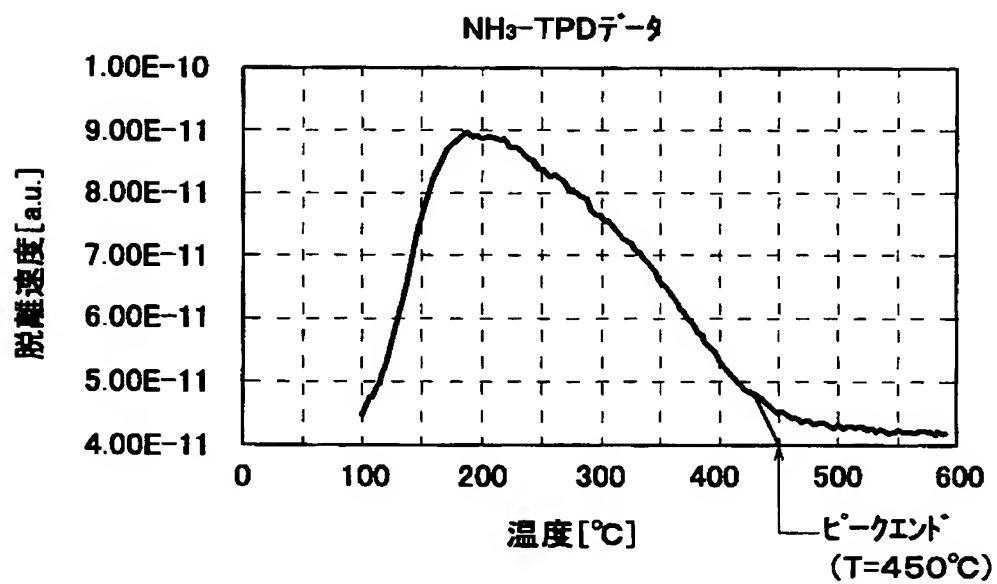
【図 19】



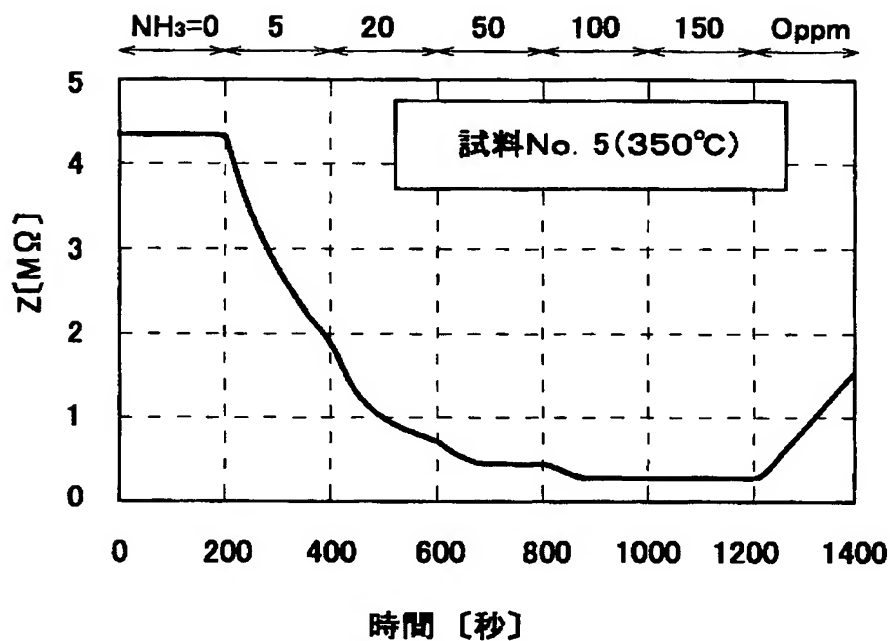
【図 20】



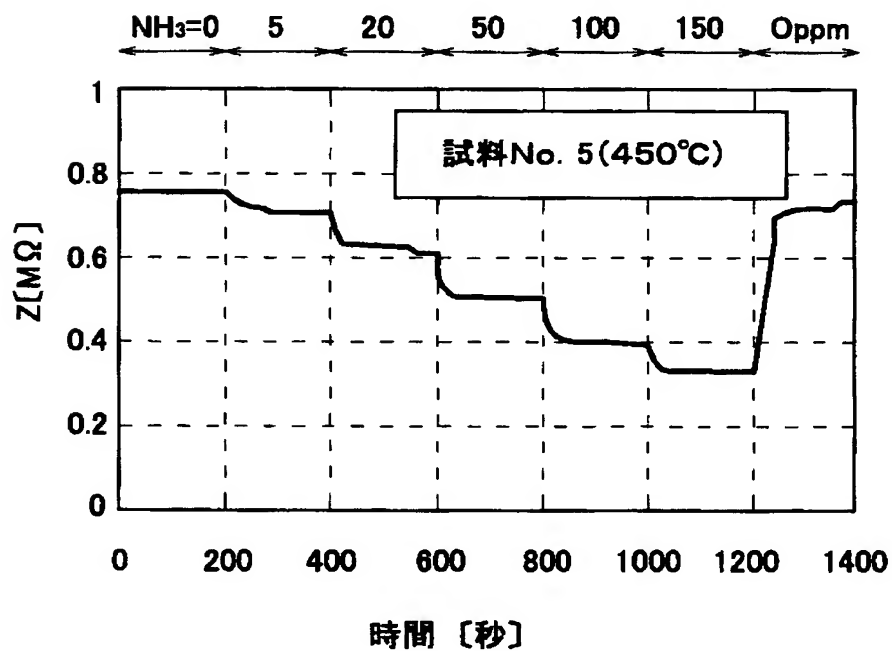
【図 21】



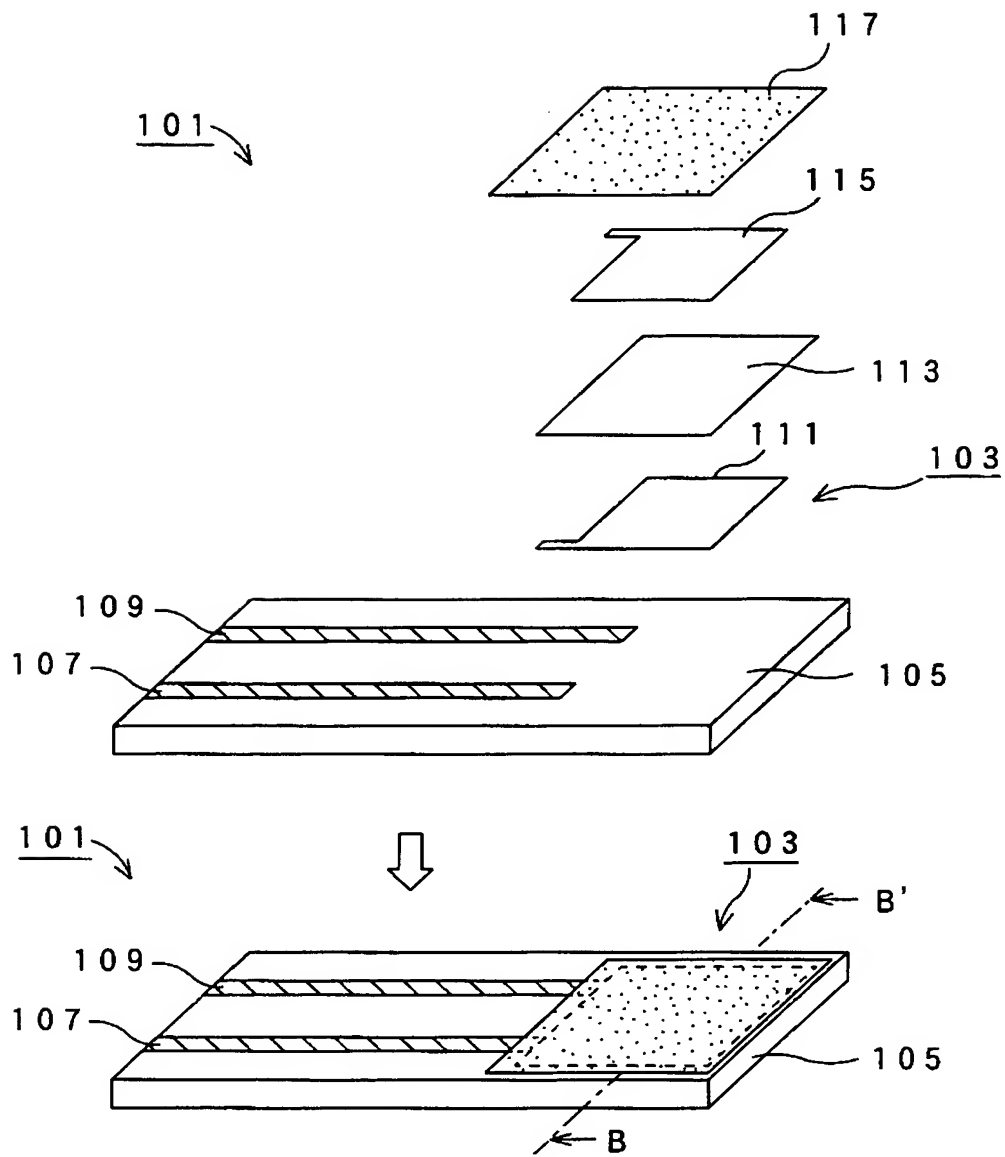
【図 2 2】



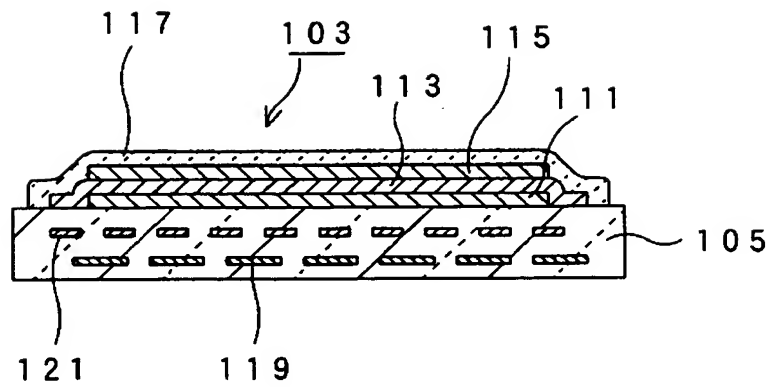
【図 2 3】



【図 24】



【図 25】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度が大きく、選択性が高く、耐熱性に優れたアンモニアセンサを提供すること。

【解決手段】 アンモニアセンサ（１）は、絶縁基板（５）上にリード部（７）、（９）が配置され、各リード部（７）、（９）には一対の櫛歯電極（１１）、（１３）が接続され、櫛歯電極（１１）、（１３）の上には、感応層（１５）が配置され、感応層（１５）の上には、保護層（１７）が配置されている。特に、この感応層（１５）は、 ZrO_2 を主体とし、少なくともWを原料組成において WO_3 換算で２～４０重量％の範囲で添加した感ガス材料から構成されている。

【選択図】 図２

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-051346
受付番号	50300321102
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 3月 4日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004547
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
【氏名又は名称】	日本特殊陶業株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100082500
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中区錦2丁目9番27号 名古屋 繊維ビル
【氏名又は名称】	足立 勉

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 5 1 3 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社